



PCT/EP200 3 / 0 5 0 9 2 6

08.12.2003

**SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA**

REC'D 18 FEB 2004

WIPO

PCT

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Bern, 19. SEP. 2003

**PRIORITY
DOCUMENT**

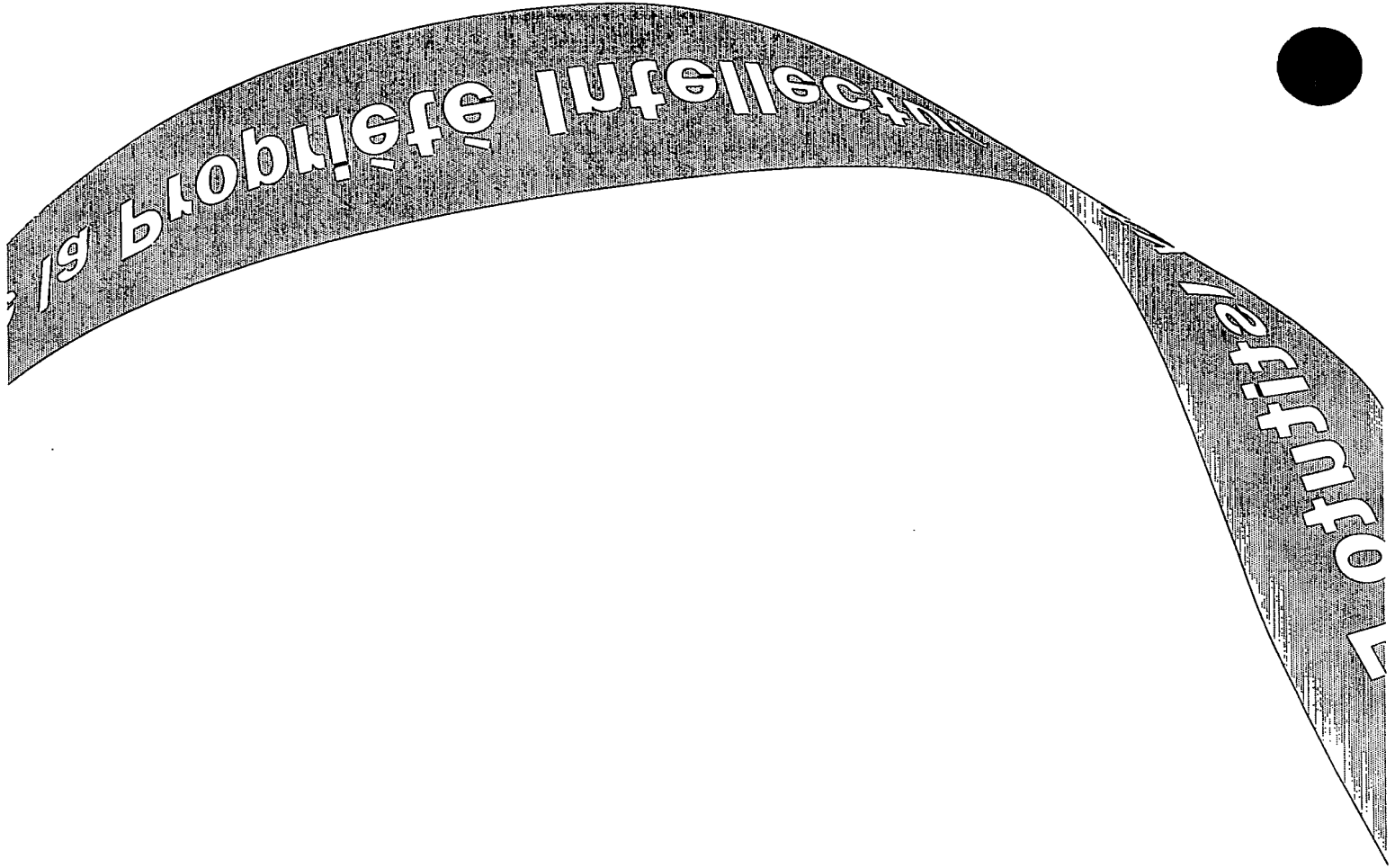
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti

H. Jenni
Heinz Jenni

BEST AVAILABLE COPY



Patentgesuch Nr. 2002 2074/02

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:

Vernetzbare, photoaktive Polymere und deren Verwendung.

Patentbewerber:

Vantico AG

Klybeckstrasse 200

4057 Basel

Vertreter:

Solvias AG

Patente, WKL-402.4.26

Klybeckstrasse 191

4002 Basel

Anmeldedatum: 06.12.2002

Voraussichtliche Klassen: B32B, C08G



Vernetzbare, photoaktive Polymere und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft Copolymere aus (a) wenigstens einem ethylenisch ungesättigten Monomeren; an das ein photochemisch isomerisierbares oder dimerisierbares Molekül kovalent gebunden ist, (b) einem Polyoxaalkylester, oder einem Polyoxaalkylamid einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure, und/oder einem Polyoxaalkylether eines ethylenisch ungesättigten Alkohols, und (c) gegebenenfalls anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren, wobei die Copolymeren eine Glasumwandlungstemperatur von höchstens 50 °C aufweisen; eine polymerisierbare Zusammensetzung, enthaltend die Monomeren (a), (b) und gegebenenfalls ein Lösungsmittel; eine elektro-optische Vorrichtung, enthaltend auf einem (flächigen) Trägermaterial eine gegebenenfalls photovernetzte Schicht der Copolymeren; und die Verwendung der Copolymere als Orientierungsschicht für Flüssigkristalle.

Orientierungsschichten für Flüssigkristalle spielen in neuerer Zeit bei der Herstellung elektro-optischer Elemente wie zum Beispiel Flüssigkristallanzeigen, Polarisatoren und Lichtschalter eine erhebliche Rolle. Bei solchen Orientierungsschichten handelt es sich um Polymere, die auf einen Träger aufgebracht werden, und die bei Bestrahlung mit (polarisiertem) Licht geeigneter Wellenlänge und Energiedichte flächig oder selektiv vernetzt werden. Neben der Orientierungsausrichtung muss für Flüssigkristallanzeigen auch ein Kippwinkel durch die Orientierungsschicht vermittelt werden, wobei dessen Grösse die Anwendungsmöglichkeiten bestimmt. Für die Herstellung von Flüssigkristallanzeigen sind je nach Typ unterschiedliche Kippwinkel erforderlich (Supertwisted Nematic LCD's mit grösserem Kippwinkel >15°, oder TN- und TFT-TN -LCD's mit kleinerem Kippwinkel zwischen 1° und 15°).

In der US-A-5 539 074 werden Homo- und Copolymere mit kovalent gebundenen photodimerisierbaren oder photoisomerisierbaren Gruppen für die Verwendung von Orientierungsschichten offenbart. Hydroxylgruppen enthaltende Monomere sind nicht erwähnt und diese sollen auch wegen einer unerwünschten Löslichkeit von Ionen vermieden werden. Die Glasumwandlungstemperaturen der Polymeren (Meth)acrylatstrukturelementen liegen über 35° C und reichen bis 165° C.

In der EP-A-0 763 552 werden Polymere aus 3-Aryl-(Meth)acrylsäureestern- und -amiden mit photodimerisierbaren Zimtsäureresten für die Verwendung von Orientierungsschichten beschrieben. Es handelt sich bevorzugt um Homopolymere, wobei jedoch auch Copolymere erwähnt werden, die zum Beispiel Strukturelemente aus Hydroxyalkyl(meth)acrylsäureestern enthalten können. Die Glasumwandlungstemperaturen liegen in der Regel über 70° C.

In der WO 96/10049 werden Homo- und Copolymere mit kovalent gebundenen photoreaktiven Cumarin- oder Chinolinongruppen zur Herstellung von Orientierungsschichten offenbart, wobei als mögliche Comonomere unter anderen auch Hydroxyalkyl(meth)acrylate genannt sind. Die Polymeren und insbesondere die Copolymeren mit Hydroxyethylmethacrylaten weisen Glasumwandlungstemperaturen von deutlich über 100° C auf.

In der EP-A-0 860 455 werden Homo- und Copoly(meth)acrylate mit kovalent gebundenen photoreaktiven Zimtsäureresten zur Herstellung von Orientierungsschichten beschrieben, wobei als mögliche Comonomere unter Anderen auch Hydroxyalkyl(meth)acrylate genannt sind. Angaben über Glasumwandlungstemperaturen fehlen.

Die bekannten Polymere zur Herstellung von Orientierungsschichten haben den Nachteil, dass polymere Schichten aus Flüssigkristallen nur ungenügend auf der polymeren Orientierungsschicht haften. Ferner weisen solche Polymere oft eine nicht ausreichende Photoempfindlichkeit auf, was sich in zu langen Belichtungszeiten bemerkbar macht. Ein weiterer Nachteil der bekannten Orientierungsschichten besteht auch oft darin, dass man zum Erzielen kleiner beziehungsweise grosser Kippwinkel in der Regel Mischungen von Polymeren mit photoaktiven Monomeren einsetzen muss. Die Orientierungsschichten weisen auch oft eine Bildung von Bereichen (Domänen) mit Kippwinkel auf, die im Gesamtaspekt den Kontrast vermindern.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass die Haftung sowie Photostabilität und damit die Gebrauchsdauer, aber auch die Photoempfindlichkeit erheblich verbessert werden kann, dass man ein ausgezeichnetes und gleichmässiges Kontrastverhalten erzielt, und dass man ausgehend von einem photoaktiven Monomeren gezielt keine Kippwinkel oder kleine bis grosse Kippwinkel mit einer bestimmten Flüssigkristallschicht erzielen kann, wenn man Copolymere auf Basis von (Meth)acrylaten mit niedriger Glasumwandlungstemperatur für die Herstellung von Orientierungsschichten verwendet, die neben Monomeren mit photoaktiven Gruppen auch Comonomere mit Polyoxaalkylenresten enthalten.

Ein erster Gegenstand der Erfindung ist ein Copolymer aus

(a) wenigstens einem Monomer aus der Gruppe Acrylat, Methacrylat, Acrylamid und Methacrylamid, an das ein photochemisch isomerisierbares oder dimerisierbares Molekül direkt oder über eine Brückengruppe kovalent gebunden ist,

(b) wenigstens einem Hydroxylgruppen enthaltenden Comonomer, und

(c) gegebenenfalls anderen ethylenisch ungesättigten Comonomeren,

dadurch gekennzeichnet, dass das Comonomer (b) ein Polyoxaalkylester oder ein Polyoxaalkylamid einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure, oder ein Polyoxaalkylether eines ethylenisch ungesättigten Alkohols ist, wobei die Hydroxylgruppe des Polyoxaalkylenrestes verethert oder verestert sein kann,

wobei die Copolymere eine Glasumwandlungstemperatur von höchstens 50 °C aufweisen.

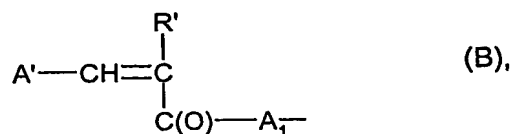
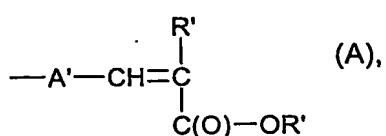
Bei den erfindungsgemässen Copolymeren handelt es sich um statistische Copolymere.

Photochemisch isomerisierbare und dimerisierbare Moleküle sind zum Beispiel solche Moleküle, die unter dem Einfluss von Strahlung einer cis/trans Isomerisierung oder einer [2+2]-Cycloaddition unterliegen und zu einer Vernetzung des Polymers führen.

Bei der photo-isomerisierbaren Gruppe kann es sich zum Beispiel um Azobenzolgruppen handeln.

Bei der photo-dimerisierbaren Gruppe kann es sich zum Beispiel um ethylenisch ungesättigte Gruppen handeln, die vorzugsweise an einen carbocyclischen oder heterocyclischen, aromatischen Ring gebunden sind. Besonders bevorzugt ist an die ethylenisch ungesättigte Gruppe eine Alkoxy-carbonylgruppe gebunden, zum Beispiel C₁-C₁₂-Alkoxy-, bevorzugt C₁-C₈-Alkoxy-, und besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl. Beispiele für Alkoxy sind Methoxy, Ethoxy, und die Isomeren von Propoxy, Butoxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy, Undecyloxy und Dodecyloxy. Insbesondere bevorzugt stellt Alkoxy Ethoxy und besonders Methoxy dar. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die ethylenisch ungesättigte Gruppe über eine C(O)-Gruppe und daran gebundene Brückengruppe an das Polymerrückgrat gebunden, wobei an das zweite C-Atom der ethylenisch ungesättigten Gruppe eine gegebenenfalls substituierte Aryl- oder Heteroarylgruppe gebunden ist. Bei den photo-dimerisierbaren Gruppen kann es sich zum Beispiel um Derivate von Cinnamat, Chalkon oder Cumarin handeln.

Die photo-polymerisierbare Gruppe kann zum Beispiel den Formeln A und B entsprechen,



worin

R' Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet,

A' ein gegebenenfalls substituierter mono- beziehungsweise divalenter aromatischer oder ein gegebenenfalls substituierter mono- beziehungsweise divalenter heteroaromatischer Rest ist, und

A₁ eine Brückengruppe darstellt.

In einer bevorzugten Ausführungsform bedeutet R' Methyl und insbesondere Wasserstoff.

Bei A' kann es sich zum Beispiel um Phenylen, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl, 2,5-Thiophenylen, 2,5-Furanylen, 1,4- oder 2,6-Naphthylen handeln. Bei A' kann es sich auch um zwei oder drei verknüpfte solche aromatische Reste handeln, entweder direkt oder über eine Brückengruppe. Geeignete Brückengruppen sind zum Beispiel O, S, NH, N(C₁-C₄-Alkyl), C(O), C(O)O, OC(O)O, S(O), SO₂, S(O)O, OS(O)O, SO₂O, OSO₂O, Si(C₁-C₄-Alkyl)₂, OP(OC₁-C₄-Alkyl)O, P(OC₁-C₄-Alkyl)O, P(O)(OC₁-C₄-Alkyl)O, C₂-C₆-Alkyliden und C₁-C₆-Alkylen..

Geeignete Substituenten für A' sind zum Beispiel C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Hydroxyalkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₆-C₁₀-Aryl, C₇-C₁₂-Aralkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Hydroxyalkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₇-C₁₂-Aralkyloxy, C₁-C₆-Acyl, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, C₁-C₆-Hydroxyalkoxycarbonyl, C₁-C₆-Alkoxycarbonyloxy, C₁-C₆-Hydroxyalkoxycarbonyloxy, C₁-C₆-Alkylaminocarbonyl, C₁-C₆-Dialkylaminocarbonyl, C₁-C₆-Alkylaminocarbonyloxy, C₁-C₆-Dialkylaminocarbonyloxy, Halogen (F, Cl und Br), OH, COOH, CONH₂, CN und Nitro.

A' stellt als aromatischer Rest besonders bevorzugt gegebenenfalls substituiertes Phenylen, Naphthylen, Biphenylen, oder über Brückengruppen verknüpftes Biphenylen dar, wobei die

Brückengruppen bevorzugt ausgewählt sind aus der Gruppe O, S, CO, C(O), C(O)O, OC(O)O, NH, N-Methyl, SO₂, Methylen, Ethylen, Ethylen und i-Propylen.

Bei der Brückengruppe A₁ kann es sich zum Beispiel um C₁-C₂₀- und bevorzugt C₁-C₁₄-Alkylen handeln, das unsubstituiert oder substituiert ist mit Fluor, Chlor, Cyano oder C₁-C₆-Alkoxy, und das gegebenenfalls unterbrochen ist durch eine oder mehrere gleiche oder verschiedene Heteroatome oder Gruppen -O-, -S-, -C(O)O-, -O(O)C-, -OC(O)O-, -NH-, -NC₁-C₄-Alkyl-, -NHC(O)-, -C(O)NH-, -NHC(O)NH-, -NC₁-C₄-Alkyl-C(O)-, -C(O)-NC₁-C₄-Alkyl-, -NC₁-C₄-Alkyl-C(O)-NC₁-C₄-Alkyl-, -O(CO)NH-, -OC(O)-NC₁-C₄-Alkyl-, -NHC(O)O-, -NC₁-C₄-Alkyl-C(O)O-, und -CH=CH-.

Das Monomer der Komponente (a) der erfindungsgemässen Copolymeren ist bevorzugt ausgewählt aus Acrylat und bevorzugter Methacrylat.

Monomere (a) sind vielfach bekannt und zum Beispiel in der eingangs erwähnten Literatur beschrieben oder sie können nach analogen Verfahren hergestellt werden.

Die Monomeren (a) können der Formel I oder der Formel Ia entsprechen,



worin

R H oder C₁-C₈-Alkyl bedeutet,

A für eine Brückengruppe steht,

S₁ einen gegebenenfalls substituierten divalenten und S₂ einen gegebenenfalls substituierten monovalenten aromatischen oder hetero-aromatischen Rest bedeuten, und

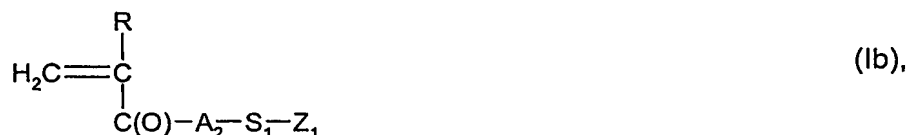
Z₁ einen monovalenten und Z₂ einen divalenten Rest eines Moleküls darstellt, das photochemisch isomerisiert oder dimerisiert.

Für S_1 , S_2 , Z_1 und Z_2 gelten die zuvor für die Gruppen der Formeln (A) und (B) gegebenen Bevorzugungen und Ausführungsformen.

Wenn R Alkyl bedeutet, so handelt es sich bevorzugt um C_1 - C_4 -Alkyl, zum Beispiel um Butyl, Propyl, Ethyl und besonders bevorzugt Methyl.

Bei der Brückengruppe A kann es sich um C_1 - C_{20} - und bevorzugt C_1 - C_{18} -Alkylen handeln, das unsubstituiert oder substituiert ist mit Fluor, Chlor, Cyano oder C_1 - C_6 -Alkoxy, und das gegebenenfalls unterbrochen ist durch eine oder mehrere gleiche oder verschiedene Heteroatome oder Gruppen -O-, -S-, -C(O)O-, -O(O)C-, -OC(O)O-, -NH-, -NC₁-C₄-Alkyl-, -NHC(O)-, -C(O)NH-, -NHC(O)NH-, -NC₁-C₄-Alkyl-C(O)-, -C(O)-NC₁-C₄-Alkyl-, -NC₁-C₄-Alkyl-C(O)-NC₁-C₄-Alkyl-, -O(CO)NH-, -OC(O)-NC₁-C₄-Alkyl-, -NHC(O)O-, -NC₁-C₄-Alkyl-C(O)O-, und -CH=CH-.

Die Monomeren (a) entsprechen bevorzugt der Formel Ib oder der Formel Ic,



worin

R Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

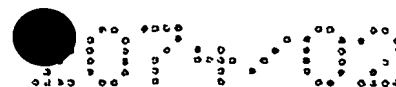
A_2 für einen bivalenten Rest der Formel -O- C_nH_{2n} - X_1 - steht,

A_3 für einen bivalenten Rest der Formel -O- C_nH_{2n} -O- steht,

n für eine Zahl von 2 bis 18 und bevorzugt 4 bis 16 steht,

X_1 eine direkte Bindung oder eine Gruppe -O-, -S-, -C(O)O-, -O(O)C-, -OC(O)O-, -NH-,

-NC₁-C₄-Alkyl-, -NHC(O)-, -C(O)NH-, -NHC(O)NH-, -NC₁-C₄-Alkyl-C(O)-, -C(O)-NC₁-C₄-Alkyl-, -NC₁-C₄-Alkyl-C(O)-NC₁-C₄-Alkyl-, -O(CO)NH-, -OC(O)-NC₁-C₄-Alkyl-, -NHC(O)O-, oder -NC₁-C₄-Alkyl-C(O)O- darstellt,

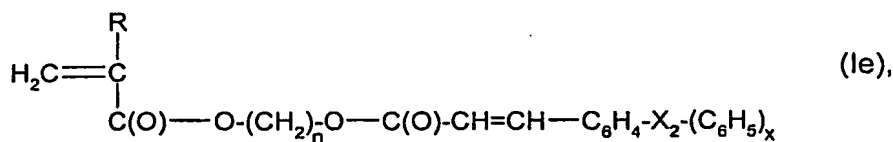
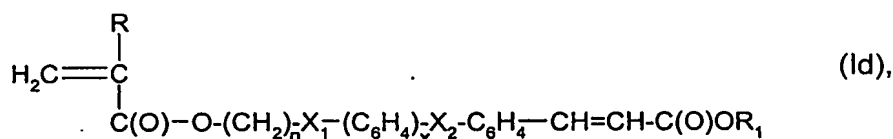


S_1 gegebenenfalls Phenylen, Biphenylen oder $-C_6H_4-X_2-C_6H_4-$ bedeutet,
 S_2 gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Biphenyl oder $-C_6H_4-X_2-C_6H_5$ bedeutet,
 X_2 -O-, -S-, -C(O)O-, -O(O)C-, -OC(O)O-, -NH-, -NC₁-C₄-Alkyl-, -NHC(O)-, -C(O)NH-,
 -NHC(O)NH-, -NC₁-C₄-Alkyl-C(O)-, -C(O)-NC₁-C₄-Alkyl-, -NC₁-C₄-Alkyl-C(O)-NC₁-C₄-Alkyl-, -
 O(CO)NH-, -OC(O)-NC₁-C₄-Alkyl-, -NHC(O)O-, oder -NC₁-C₄-Alkyl-C(O)O- darstellt,
 Z_1 einen Rest der Formel $-CH=CH-C(O)-OR_1$ bedeutet,
 Z_2 für einen Rest der Formel $-CH=CH-C(O)-$ steht, und
 R_1 C₁-C₁₈-Alkyl, bevorzugter C₁-C₁₂-Alkyl, und insbesondere bevorzugt C₁-C₄-Alkyl bedeutet.

Bevorzugte Substituenten für S_1 und S_2 sind C₁-C₄-Alkyl und C₁-C₄-Alkoxy, insbesondere Methoxy und Ethoxy.

Beispiele für die Gruppe C_nH_{2n} sind Methylen, Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylen, sowie α,ω -Alkylene oder Isomere von Pentylen, Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen, Decylen, Undecylen, Dodecylen, Tridecylen, Tetradecylen, Pentadecylen, Hexadecylen, Heptadecylen, Octadecylen, Nonadecylen und Eicosylen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform entsprechen die Monomeren (a) der Formel Id oder der Formel Ie,



worin

R für Methyl steht,

n für eine Zahl von 2 bis 20, bevorzugt 4 bis 14 steht

R_1 C₁-C₄-Alkyl und bevorzugt Methyl bedeutet,

x für 0 oder 1 steht,

X_2 eine direkte Bindung, -O-, -S-, -CO-, -OC(O)- oder -C(O)O- darstellt, und die Gruppen C_6H_4 und C_6H_5 unabhängig voneinander unsubstituiert oder mit 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkyl und/oder C_1 - C_4 -Alkoxy, bevorzugt Methoxy, substituiert sind.

Die Comonomeren (b) können zum Beispiel der Formel II entsprechen,



worin

R H oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet,

R_2 H oder -COOR₅ ist,

R_3 C_2 - C_6 -Alkylen darstellt,

R_4 H, -R₆- oder R₆-C(O)- bedeutet,

B Methylen oder -C(O)- bedeutet,

q für 0 oder 1 steht,

n eine Zahl von 2 bis 200 ist,

R_5 H, C_1 - C_{20} -Alkyl, Phenyl, Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl oder C_1 - C_{18} -Alkylphenyl bedeutet, und

R_6 C_1 - C_{20} -Alkyl, Phenyl, Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl oder C_1 - C_{18} -Alkylphenyl darstellt.

R steht bevorzugt für H und besonders bevorzugt für Methyl. R_2 bedeutet bevorzugt H. R_3 stellt bevorzugt Ethylen oder 1,2-Propylen oder Mischungen dieser Reste dar. R_4 bedeutet bevorzugt H, C_1 - C_{12} -Alkyl und bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl, wie zum Beispiel Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl, oder C_1 - C_{12} -Alkyl-C(O)-. B steht bevorzugt für -C(O)-. Der Index n steht bevorzugt für Zahlen von 2 bis 100, bevorzugter 2 bis 50, und besonders bevorzugt 2 bis 20.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den Comonomeren der Formel II um Acrylsäure- oder Methacrylsäuremonoester von Polyethylen- oder Polypropylen-1,2-glykolen mit besonders im Durchschnitt 2 bis 20 Oxaethylen- oder Oxapropyleneinheiten.

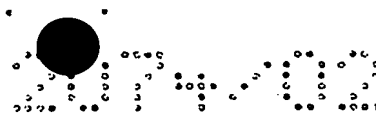
Die Comonomeren der Formel II sind bekannt oder nach analogen Verfahren herstellbar sowie teilweise käuflich.

Bei den Monomeren (c) handelt es sich um unsubstituierte oder substituierte Olefine, zum Beispiel Ethen, Propen, Buten, Penten, Styrol, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylnitril, (Meth)acrylnitril, (Meth)Acrylamid, N-alkylierte oder N-hydroxyalkylierte (Meth)Acrylamide, Alkyl-(Meth)arylate und Hydroxyalkyl-(Meth)arylate mit 1 bis 20 C-Atomen in der Estergruppe, Vinyl- und Allylester sowie Vinyl- und Allylether mit 1 bis 20 C-Atomen in den Esterbeziehungsweise Ethergruppen.

Die erfindungsgemässen Copolymere können auch Reste von Monomeren mit wenigstens zwei ethylenisch ungesättigten Gruppen enthalten. Mit solchen Vernetzungsmitteln können gewünschte physikalische und mechanische Eigenschaften gezielt eingestellt werden. Vernetzungsmittel sind in grosser Vielzahl bekannt. Einige Beispiele sind Butadien, Isopren, Divinylbenzol und Acryl- beziehungsweise Methacrylsäureester von Polyolen, wie zum Beispiel Ethylenglykol, Propylenglykol, Buylenglykol, Hexandiol, Diethylenglykol, 1,2,3-Propantriol, Trimethylolpropan und Pentaerythrit.

Die Hydroxylgruppe der Polyoxaalkylreste in den erfindungsgemässen Copolymeren kann auch teilweise oder vollständig mit Resten ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren ersetzt sein, zum Beispiel Resten von Acrylsäure oder Methacrylsäure. Solche Copolymere sind bei der Photopolymerisation vernetzbar, wodurch gewünschte Eigenschaften erzielbar sind. Solche Copolymere sind leicht herstellbar, indem man erfindungsgemässe hydroxylgruppenhaltige Copolymere mit entsprechenden ungesättigten Carbonsäuren oder Derivaten wie Estern oder Halogeniden teilweise oder vollständig verestert. Die Menge solcher veresterter Reste im Copolymer hängt vom Gehalt der Comonomeren (b) ab, und kann, bezogen auf diesen Gehalt, bis zu 100 Mol-%, bevorzugter 0,1 bis 80 Mol-% und besonders bevorzugt 1 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Copolymer.

Die Glasumwandlungstemperatur der erfindungsgemässen Copolymere ist bevorzugt höchstens 50 °C, bevorzugter bis zu 40 °C, und besonders bevorzugt bis zu 35 °C. Die Comonomeren und ihre Mengenverhältnisse werden so ausgewählt, dass die geforderte Glasumwandlungstemperatur erzielt wird. Als Faustregel gilt, dass die Homopolymeren der Comonomere (b) und (c) eine tiefere Glasumwandlungstemperatur aufweisen sollen als Homopolymere von Comonomeren (a). Die untere Grenze der Glasumwandlungstemperatur ist



nicht kritisch und kann weniger als -100°C , bevorzugt bis zu -50°C , und besonders bevorzugt bis zu -20°C betragen. Die erfindungsgemässen Copolymere können Molekulargewichte von 1000 bis 1000000, bevorzugt 5000 bis 500000 Dalton aufweisen. Die Copolymere sind in vielen organischen Lösungsmitteln löslich.

Die Menge der Comonomeren kann, bezogen auf das Gewicht des Copolymeren, zum Beispiel 10 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% und besonders bevorzugt 60 bis 90 Gew.-% Comonomer (a), und 90 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 40 bis 10 Gew.-% Comonomer (b). Sofern ein Comonomer (c) enthalten ist, kann dieses 50 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 30 bis 5 Gew.-% des Comonomer (b) ersetzen. Die Gewichtsprozentage ergänzen sich zu 100 Gew.-%.

Die Herstellung der Copolymeren erfolgt nach an sich bekannten Verfahren durch anionische, kationische oder radikalische Polymerisation in Lösung oder in der Masse, gegebenenfalls unter Erwärmen. Die Isolierung kann durch Entfernen von Lösungsmitteln oder Fällung durch Zugabe von Nichtlösungsmitteln, anschliessende Filtration und übliche Reinigungsschritte erfolgen. Die Copolymeren können in Form von Lösungen als Beschichtungsmittel für Trägermaterialien verwendet werden. Es hat sich als zweckmässig erwiesen, bei der Herstellung erhaltene Polymerlösungen, gegebenenfalls nach Entfernen eines Teiles des Lösungsmittels, direkt als Beschichtungsmittel zu verwenden.

Ein anderer Gegenstand der Erfindung sind Beschichtungsmittel, enthaltend in einem organischen Lösungsmittel ein Copolymer aus

(a) wenigstens einem Monomer aus der Gruppe Acrylat, Methacrylat, Acrylamid und Methacrylamid, an das ein photochemisch isomerisierbares oder dimerisierbares Molekül direkt oder über eine Brückengruppe kovalent gebunden ist,

(b) wenigstens einem Hydroxylgruppen enthaltenden Comonomer, und

(c) gegebenenfalls anderen ethylenisch ungesättigten Comonomeren,

dadurch gekennzeichnet, dass das Comonomer (b) ein Polyoxaalkylester oder ein Polyoxaalkylamid einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure, oder ein Polyoxaalkylether eines ethylenisch ungesättigten Alkohols ist, wobei die Hydroxylgruppe des Polyoxaalkylenrestes verethert oder verestert sein kann,

wobei die Copolymere eine Glasumwandlungstemperatur von höchstens 50°C aufweisen.

Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind nachfolgend angegeben.

Es ist jedoch auch möglich, die Comonomeren zusammen mit einem Polymerisationsinitiator in geeigneten Lösungsmitteln zu lösen, die Mischung auf einer Oberfläche aufzubringen und sie erst dann unter inerter Atmosphäre thermisch zu polymerisieren.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine polymerisierbare Zusammensetzung, enthaltend

- (a) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe Acrylat, Methacrylat, Acrylamid und Methacrylamid, an das ein photochemisch isomerisierbares oder dimerisierbares Molekül direkt oder über eine Brückengruppe kovalent gebunden ist,
- (b) wenigstens ein Hydroxylgruppen enthaltendes, copolymerisierbares Comonomer, und
- (c) gegebenenfalls andere ethylenisch ungesättigte Comonomere,
- (d) einen Polymerisationsinitiator, und
- (e) gegebenenfalls ein inertes Lösungsmittel,

dadurch gekennzeichnet, dass das Comonomer (b) ein Polyoxaalkylester oder ein Polyoxaalkylamid einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure, oder ein Polyoxaalkylether eines ethylenisch ungesättigten Alkohols ist.

Für die Komponenten (a), (b) und (c) gelten die zuvor angegebenen Ausführungsformen und Bevorzugungen.

Unter den Polymerisationsinitiatoren sind radikalische Initiatoren bevorzugt, die thermisch und/oder durch Bestrahlung Radikale erzeugen. Für ethylenisch ungesättigte Monomere sind insbesondere Azoverbindungen geeignet, wie zum Beispiel 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) oder Makroinitiatoren wie Makroazoinitiatoren, die zum Beispiel Polyethyleneglycol Einheiten enthalten. Polymerisationsinitiatoren werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% eingesetzt, bezogen auf die Gesamtheit der Monomeren.

Geeignete Lösungsmittel sind zum Beispiel aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe (Pentan, Hexan, Petroether, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol), aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe (Methylenchlorid, Chloroform, Di- und Tetrachlorethan), Nitrile (Acetonitril, Propionitril, Benzonitril), Ether (Diethylether, Dibutylether, t-Butylmethylether, Ethylenglykoldimethylether, Ethylenglykoldiethylether, Diethylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylenglykolmonomethyl- oder -mono-

ethyether), Ketone (Aceton, Methylisobutylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon), Carbonsäureester und Lactone (Essigsäureethyl- oder -methylester, Valerolacton), N-substituierte Lactame (N-Methylpyrrolidon), Carbonsäureamide (Dimethylacetamid, Dimethylformamid), acyclische Harnstoffe (Dimethylimidazolin), und Sulfoxide und Sulfone (Dimethylsulfoxid, Dimethylsulfon, Tetramethylsulfoxid, Tetramethylsulfon) und Alkohole (Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonomethylether). Die Lösungsmittel können alleine oder in Mischung von wenigstens zwei Lösungsmitteln verwendet werden.

Die Konzentration der Copolymeren beziehungsweise Comonomeren in den Lösungen hängt im wesentlichen von der gewünschten Schichtdicke ab, die auf einem Träger erzielt werden sollen, sowie von der Viskosität der Lösungen. Die Menge der Comonomeren kann zum Beispiel 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-% betragen.

Die polymerisierbare Zusammensetzung beziehungsweise das Beschichtungsmittel eignet sich hervorragend zur Herstellung von Orientierungsschichten durch Polymerisation durch Polymerisation einer dünnen Schicht besagter Zusammensetzung auf einem Träger.

Ein anderer Gegenstand der Erfindung ist ein Verbundmaterial aus einem Träger und einer dünnen Schicht einer polymerisierbaren Zusammensetzung oder eines Copolymers dieser Zusammensetzung mit einer Glasumwandlungstemperatur von höchstens 50 °C, enthaltend (a) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe Acrylat, Methacrylat, Acrylamid und Methacrylamid, an das ein photochemisch isomerisierbares oder dimerisierbares Molekül direkt oder über eine Brückengruppe kovalent gebunden ist,

(b) wenigstens ein Hydroxylgruppen enthaltendes, copolymerisierbares Comonomer, und

(c) gegebenenfalls andere ethylenisch ungesättigte Comonomere, und

(d) einen Polymerisationsinitiator,

dadurch gekennzeichnet, dass das Comonomer (b) ein Polyoxaalkylester oder ein Polyoxaalkylamid einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure, oder ein Polyoxaalkylether eines ethylenisch ungesättigten Alkohols ist.

Für die Komponenten (a), (b), (c) und (d) gelten die zuvor angegebenen Ausführungsformen und Bevorzugen.



Die Schichtdicke kann zum Beispiel 0,01 bis 500 μm , bevorzugt 0,05 bis 200 μm , besonders bevorzugt 0,05 bis 100 μm und insbesondere bevorzugt 0,05 bis 50 μm betragen. Bei optischen Anwendungen liegen die Dicken von Orientierungsschichten häufig im Bereich von 10 bis 100 nm.

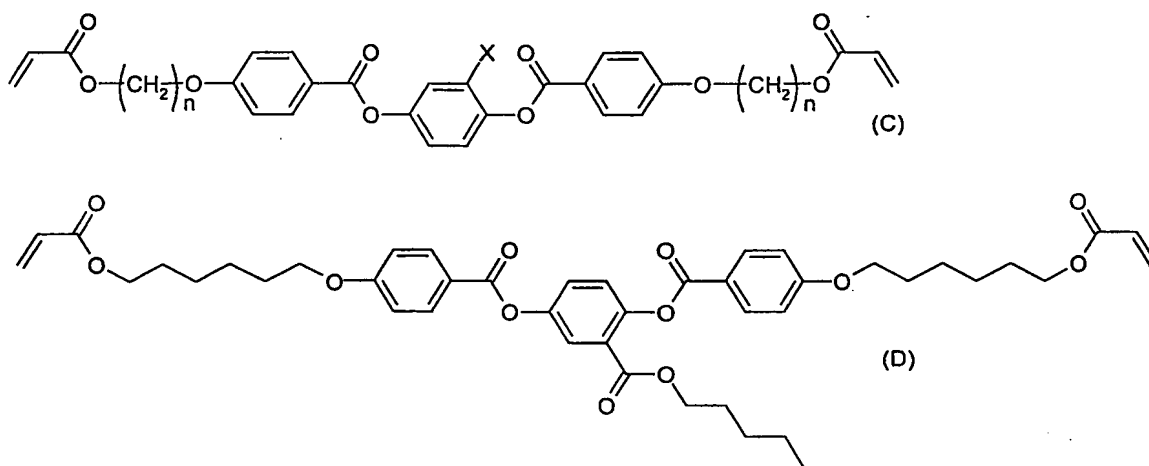
Trägermaterialien sind bekannt und ihre Form kann je nach Anwendung verschieden sein. Flächige und ebene Träger sind bevorzugt. Beispiele für Trägermaterialien sind Aluminiumoxid, Titanoxid, Siliziumdioxid (Glas oder Quarz) oder Mischoxide wie beispielsweise Indium-Zinnoxid (ITO), sowie Kunststoffe und organische Gläser, zum Beispiel Polyethylen, Polypropylen, Polyester wie Polyethylenterephthalat, Polycarbonate, Polyurethane, Polyamide, Poly(meth)acrylsäureester und Triacetylcellulose. Bei erfindungsgemässen Anwendungen für optische Vorrichtungen stehen vor allem Kunststoffe, Glas oder gegebenenfalls ein mit einem elektrisch leitenden Material (die als Elektrode dient) beschichteter Träger (zum Beispiel mit ITO beschichtete Glasplatten) als Trägermaterialien im Vordergrund.

Die Herstellung der beschichteten Träger kann nach an sich bekannten Beschichtungsverfahren erfolgen, zum Beispiel Streichen, Tauchen, Rollen, Rakeln und Giessen. Zur Herstellung dünner Schichten hat sich besonders das Schleudergiessen bewährt, da man auch gleichmässige Schichtdicken erzeugen kann. Nach dem Beschichten wird das beschichtete Material getrocknet, zum Beispiel, in dem man das Lösungsmittel mittels Erwärmen, Anlegen eines Vakuums oder beiden Massnahmen verdampft. Zusammensetzungen werden nach der Beschichtung thermisch polymerisiert. Das so erhaltene Material mit einer Schicht des erfindungsgemässen Copolymeren ist stabil und kann als solches für die weitere Verarbeitung in den Handel gebracht werden.

Das erfindungsgemässe beschichtete Material eignet sich besonders zur Ausrichtung von Flüssigkristallen in einer Schicht, die auf dem Copolymer aufgebracht ist. Hierzu wird die Copolymerschicht zunächst mit linear polarisiertem Licht bestrahlt und die photoaktiven Gruppen isomerisiert oder dimerisiert. Als Strahlungsquellen eignen sich besonders UV-Quellen, zum Beispiel Quecksilber-Hochdrucklampen, Xenonlampen oder UV-Laser unter Verwendung eines Polarisators. Wenn Strukturen abgebildet werden sollen, bestrahlt man zweckmässig durch eine Maske. Die Belichtungszeiten hängen von der Leistung der Strahlungsquellen ab und können von einigen Sekunden bis Stunden reichen. Auf die so vorbereiteten Schichten werden dann flüssigkristalline Verbindungen aufgebracht, bei denen es

sich um Molekulare Verbindungen, Polymere oder polymerisierbare Monomere oder Oligomere handeln kann.

Solche flüssigkristalline Verbindungen sind bekannt und in US 55993617, US 5567349, US 5650534 und WO 99/64924 beschrieben (siehe Strukturen C und D.) Kommerzielle Flüssigkristallformulierungen wie OPALVA™ 2130 sind erhältlich bei VANTICO AG (Basel).
Strukturen C und D:



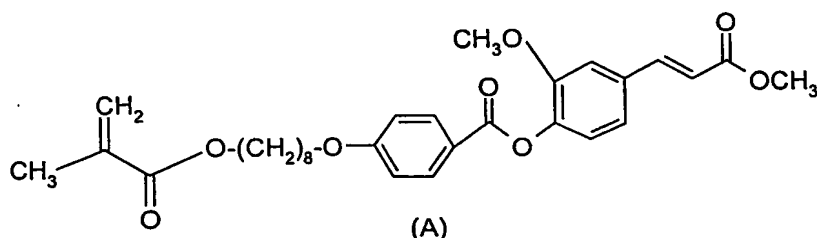
worin X Wasserstoff; Fluor, Chlor, Brom; oder Niederalkyl wie Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butyl bedeutet und n für eine ganze Zahl von 3 bis 12 steht.

Bevorzugt verwendet man polymerisierbare flüssigkristalline Monomere, deren Ausrichtung auf den Orientierungsschichten durch die Polymerisation fixiert (eingefroren) wird. Zur Herstellung der Flüssigkristallschichten kann man die gleichen Techniken anwenden wie für die Beschichtung mit einer Orientierungsschicht. Die Dicken der Flüssigkristallschicht liegen zum Beispiel im Bereich von 10 nm und 10 µm, bevorzugt von 100 nm und 5 µm, insbesondere bevorzugt von 500 nm und 3 µm.

Das erfindungsgemäss hergestellte Verbundmaterial zeichnet sich durch eine hervorragende Haftung der flüssigkristallinen Schicht auf der Orientierungsschicht, sowie eine hohe Photostabilität der Orientierungsschicht aus. Auf Grund einer höheren Photoempfindlichkeit der Copolymeren erzielt man ein ausgezeichnetes und gleichmässiges Kontrastverhalten auch bei kurzen Belichtungszeiten.



Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher. PEG steht für Polyethylenglykol. Das eingesetzte Monomer A Benzoessäure-4-[[8-[(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)oxy]octyl]oxy]-2-methoxy-4-(3-methoxy-3-oxo-1-propenyl)phenylester hat folgende Strukturformel:



A) Herstellung von Polymeren

Beispiel A1: Copolymer aus Polyethylenglykoldimethacrylat und Monomer A ($w = 0,25$ g/g)

7,87 g (15 mmol) Monomer A, 2,36 g (6,4 mmol) Polyethylenglykoldimethacrylat (MW 360 g/mol, Aldrich 40,952-7) und 35,5 mg (0,21 mmol) 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril werden in 76 g Tetrahydrofuran (THF) in einem Schlenkrohr unter Rühren gelöst. Das Reaktionsgefäß wird luftdicht verschlossen, und zum Entgasen des Ansatzes die gerührte, klare farblose Lösung bis auf 200 mbar evakuiert und dann wieder mit Stickstoff belüftet. Dieser Vorgang wird 5 mal wiederholt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch unter Rühren auf 55° C erwärmt. Nach 15 Stunden wird das Reaktionsgefäß geöffnet. Die nun viskose Lösung wird mit 50 g Tetrahydrofuran (THF) verdünnt und über eine 0,2 μ m PTFE Membran abfiltriert. Das Filtrat wird unter starkem Rühren bei -10 bis 0°C auf 860 g Methanol getropft. Das ausgefallene weisse Polymer ist voluminös und sedimentiert nach abschalten des Rührers rasch auf den Boden des Becherglases, wo es eine klebrige Schicht bildet. Nach 30 min stehen lassen bei Raumtemperatur wird das rohe Copolymer durch einfaches Dekantieren des Methanols gewonnen. Der erhaltene weisse, gummiartige Feststoff wird sofort wieder in 50 g THF gelöst und erneut bei -10°C bis 0°C in 860 g Methanol gefällt. Das gereinigte, nun monomerfreie Copolymer wird wiederum durch Dekantieren gewonnen. Nach Trocknung bei Raumtemperatur/10 mbar werden 6,76 g farblores, amorphes etwas klebriges Pulver mit folgenden Eigenschaften erhalten:

¹H-NMR: 33 mol-% Anteil PEG-Methacrylat; $T_g = 31$ °C; Gelpermeationschromatographie (GPC, THF, 35 °C, Polystyrolstandard): $M_n = 57500$ g/mol, $M_w = 123000$ g/mol; Polydispersität (D) = 2,13.

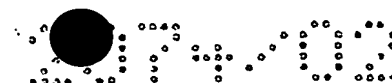
Beispiel A2: Copolymer aus Polyethylenglycolmethacrylat und Monomer A ($w = 0,20$ g/g)

32,4 g (61,8 mmol) Monomer A, 14,7 g (40,8 mmol) Polyethylenglycolmethacrylat (MW 360 g/mol; Aldrich 40,952-7) und 166 mg (1 mmol) 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril werden in 387 g 1-Methoxy-2-propyl-acetat (MPA) in einem 750 ml Sulfierkolben unter Rühren gelöst. Das Reaktionsgefäß wird luftdicht verschlossen, und zum Entgasen des Ansatzes die gerührte, klare farblose Lösung bis auf 130 mbar evakuiert und mit Stickstoff wieder belüftet. Dieser Vorgang wird 5 mal wiederholt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch unter Rühren auf 65° C erwärmt. Nach 8 Stunden werden noch einmal 166 mg (1 mmol) 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril zugegeben und weitere 20 Stunden reagiert. Nach insgesamt 28 Stunden wird das Reaktionsgefäß geöffnet, und die nun viskose Lösung unter starkem Rühren bei -15 bis 0° C auf 1,2 l Methanol getropft. Das ausgefallene weisse Polymerpulver wird sofort abgenutscht und mit mehreren Portionen kaltem Methanol gewaschen. Das rohe Polymer fängt bald an zusammenzubacken und bildet eine klebrige Masse auf dem Filter. Der erhaltene weisse, gummiartige Feststoff wird sofort wieder in 400 ml MPA gelöst und erneut bei -15° C in 1,2 l Methanol/Wasser (1:1) gefällt. Das ausgefallene, nun monomerfreie, weisse Polymer ist pulverig, wird sofort abgenutscht und mit mehreren Portionen kaltem Wasser gewaschen. Nach Trocknung bei Raumtemperatur/20 mbar wurden 35,6 g weisses Pulver mit folgenden Eigenschaften erhalten:

$^1\text{H-NMR}$: 27 mol-% Anteil PEG-Methacrylat; $T_g = 25$ °C; GPC: $M_n = 35400$ g/mol, $M_w = 217000$ g/mol; $D = 6,11$.

Beispiel A3: Copolymer aus Polyethylenglycolmethacrylat und Monomer A ($w = 0,21$ g/g)

7,87 g (15 mmol) Monomer A, 3,45 g (6,43 mmol) Polyethylenglycolmethacrylat (MW 526 g/mol, Aldrich 40,952-9) und 35,5 mg (0,21 mmol) 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril werden in 76 g (THF) in einem Schlenkrohr unter Rühren gelöst. Das Reaktionsgefäß wird luftdicht verschlossen, und zum Entgasen des Ansatzes die gerührte, klare und farblose Lösung bis auf 200 mbar evakuiert und mit Stickstoff wieder belüftet. Dieser Vorgang 5 mal wiederholt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch unter Rühren auf 55°C erwärmt. Nach 15 h wird das Reaktionsgefäß geöffnet, die nun viskose Lösung mit 50 g THF verdünnt und über eine 0,2 μm PTFE Membrane abfiltriert. Das Filtrat wird unter starkem Rühren bei -10 bis 0°C auf 860 g Methanol getropft. Das ausgefallene weisse Polymer ist voluminös und sedimentiert nach Abschalten des Rührers rasch auf den Boden des Becherglases, wo es eine klebrige Schicht bildet. Nach 30 min Stehen bei Raumtemperatur wird das rohe Copolymer durch einfaches Dekantieren des Methanols gewonnen. Der erhaltene weisse, gummiartige



Feststoff wird sofort wieder in 50 g THF gelöst und erneut bei -10°C bis 0°C in 860 g Methanol gefällt. Das gereinigte, nun monomerfreie Copolymer wird wiederum durch Dekantieren gewonnen. Nach Trocknung bei Raumtemperatur/10 mbar werden 6,53 g farbloses, amorphes etwas klebriges Material mit folgenden Eigenschaften erhalten:

$^1\text{H-NMR}$: 21 mol-% Anteil PEG-Methacrylat; $T_g = 24^{\circ}\text{C}$; GP: $M_n = 466000$ g/mol, $M_w = 186000$ g/mol; $D = 2,82$.

Beispiel A4: Copolymer aus Polyethylenglycolmethacrylat und Monomer A ($w = 0,24$ g/g) 7,87 g (15 mmol) Monomer A, 5,37 g (10 mmol) Polyethylenglycolmethacrylat (MW 526 g/mol, Aldrich 40,952-9) und 41,5 mg (0,25 mmol) 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril werden in 89 g Tetrahydrofuran (THF) in einem Schlenkrohr unter Rühren gelöst. Das Reaktionsgefäß wird luftdicht verschlossen, und zum Entgasen des Ansatzes die wird die gerührte, klare farblose Lösung bis auf 200 mbar evakuiert und mit Stickstoff wieder belüftet. Dieser Vorgang wird insgesamt 5 mal wiederholt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch unter Rühren auf 55°C erwärmt. Nach 15 Stunden wird das Reaktionsgefäß geöffnet, die nun viskose Lösung mit 50 g THF verdünnt und über eine $0,2\ \mu\text{m}$ PTFE Membran. Das Filtrat wird unter starkem Rühren bei -10 bis 0°C auf 1000 g Methanol getropft, welches in einem Becherglas vorgelegt ist. Das ausgefallene weisse Polymer ist voluminös und sedimentiert nach Abschalten des Rührers rasch auf den Boden des Becherglases, wo es eine klebrige Schicht bildet. Nach 30 Minuten Stehenlassen bei Raumtemperatur wird das rohe Copolymer durch einfaches Dekantieren gewonnen. Der erhaltene weisse, gummiartige Feststoff wird sofort wieder in 50 g THF gelöst und erneut bei -10°C bis 0°C in 1000 g Methanol gefällt. Das gereinigte, nun monomerfreie, Copolymer wird wiederum durch Dekantieren gewonnen. Nach Trocknung bei Raumtemperatur/10 mbar werden 4,41 g farbloses, amorphes, etwas klebriges Material mit folgenden Eigenschaften erhalten:

$^1\text{H-NMR}$: 24 mol-% Anteil PEG-Methacrylat; $T_g = 13^{\circ}\text{C}$; GPC: $M_n = 59200$ g/mol, $M_w = 155000$ g/mol; $D = 2,61$.

Beispiel A5: Copolymer aus Polyethylenglycolmethacrylat und Monomer A ($w = 0,35$ g/g) 6,47 g (11,5 mmol) Monomer A, 3,84 g (9,4 mmol) Polyethylenglycolmethacrylat (MW 400 g/mol, Shin Nakamura NK Ester M-90 G) und 34,7 mg (0,2 mmol) 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril (Fluka 11630) werden in 56 g Tetrahydrofuran (THF) in einem Schlenkrohr unter Rühren gelöst. Das Reaktionsgefäß wird luftdicht verschlossen, und zum Entgasen des Ansatzes die gerührte, klare, farblose Lösung bis auf 200 mbar evakuiert und mit Stickstoff wieder belüftet. Dieser Vorgang wird insgesamt 5 mal wiederholen. Anschliessend wird das Reak-

tionsgemisch unter Rühren auf 55°C erwärmt. Nach 15 Stunden wird das Reaktionsgefäß geöffnet, die nun viskose Lösung mit 20 g THF verdünnt und über eine 0,2 µm PTFE Membran abfiltriert. Das Filtrat wird unter starkem Rühren bei -10 bis 0°C auf 840 g Methanol getropft, welches in einem Becherglas vorgelegt ist. Das ausgefallene, weisse Polymer ist klebrig und sedimentiert nach Abschalten des Rührers rasch auf den Boden des Becherglases. Nach 30 Minuten Stehenlassen bei Raumtemperatur wird das rohe Copolymer durch einfaches Dekantieren des Methanols gewonnen. Der erhaltene weisse, gummiartige Feststoff wird sofort wieder in 50 g THF gelöst und erneut bei -10°C bis 0°C in 840 g Methanol gefällt. Das gereinigte, nun monomerfreie Copolymer wird wiederum durch Dekantieren gewonnen. Nach dem Trocknen bei 40°C/10 mbar werden 5,75 g farbloses, zähes und klebriges Material mit folgenden Eigenschaften erhalten:

NMR: 43 mol-% Anteil PEG-; T_g = -7 °C; GPC: M_n = 62900 g/mol, M_w = 117000 g/mol; D = 1,86.

B) Herstellung von Trägern mit Copolymerschicht

Beispiel B1:

Es wird eine Lösung von 2 Gew.-% des Copolymers gemäss Beispiel A1 in 7 ml Cyclopentanon hergestellt. Die Lösung wird in einer Spin-Coating-Apparatur auf eine mit ITO beschichtete Glasplatte bei 60 Sekunden und 3000 U/min aufgeschleudert (Beschleunigung = 500 U/s), so dass eine homogene Schicht von 50 nm entsteht. Danach trocknet man die Schicht für 10 Minuten bei 180° C und bestrahlt mit 20 mJ/cm² linear polarisiertem Licht bei einer Wellenlänge von 280 bis 320 nm.

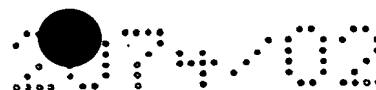
Beispiele B2-B5:

Es wird gemäss Beispiel B1 verfahren, aber die Copolymere gemäss den Beispielen A2, A3, A4 und A5 verwendet.

C) Herstellung von Trägern mit Copolymerschicht und flüssigkristalliner Schicht

Beispiel C1:

Es wird eine 15 Gew.-%ige Lösung einer kommerziellen photovernetzbaren Flüssigkristallformulierung in Cyclopentanon verwendet (OPALVATM 2130, Vantico AG) und mit einer Spin-Coating-Apparatur auf die Copolymerschicht der beschichteten Glasplatte gemäss Beispiel B1 aufgeschleudert (120 Sekunden bei 1000 U/min, Beschleunigung 500 U/s), so



dass eine homogene Schicht mit einer Dicke von 700-800 nm entsteht. Die aufgebrachte Schicht wird durch Erhitzen auf 50°C (1 Minute) und 40°C (1 Minute) orientiert. Danach wird die orientierte Schicht durch Bestrahlung mit 800 mJ/cm² UV-Licht im Bereich von 280-400 nm unter Stickstoff vernetzt.

Beispiele C2-C5:

Es wird gemäss Beispiel C1 verfahren und die beschichteten Glasplatten gemäss den Beispielen B2, B3, B4 und B5 verwendet.

D) Anwendungstechnische Beispiele

Beispiel D1: Prüfung der Haftfestigkeit

Die Schichten der beschichteten Platten gemäss den Beispielen C2 und C3 werden mit einem Mehrschneidemesser über Kreuz bis zur Glasplatte geschnitten und so in 100 Felder aufgeteilt. Dann wird ein Klebeband (3M Magic Scotch Tape) auf die geschnittene Schicht geklebt und dieses Band mit einem weiteren Klebeband versehen (Sekisui Tape, dieser Test ist ein Standard Test der japanischen Industrie). Danach wird das Klebeband schnell abgezogen und die beschädigten Felder bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben. Zum Vergleich werden ein Homopolymer des Monomers A (Glassumwandlungstemperatur 62° C, Vergleich 1) und eines Copolymers von Monomer A mit Hydroxyethylmethacrylat (20 Gew.-%, Glassumwandlungstemperatur 62° C, Vergleich 2) mitgetestet.

Tabelle 1:

| Platten gemäss Beispiel | Haftung (beschädigte Felder/100) |
|-------------------------|----------------------------------|
| C1 | 10/100 |
| C2 | 10/100 |
| C3 | 3/100 |
| Vergleich 1 | 90/100 |
| Vergleich 2 | 95/100 |

Beispiel D2: Bestimmung optischer Eigenschaften

Die beschichteten Platten gemäss Beispielen B2 und B3 und Platten mit Schichten der Polymere von Vergleich 1 und Vergleich 2 werden nacheinander streifenweise mit Energiedosen von 5 / 10 / 20 / 30 / 40 und 50 mJ/cm² mit linear polarisiertem Licht im Bereich von

280-320 nm belichtet. Dann wird gemäss Beispiel C1 eine Schicht photovernetzter Flüssigkristalle aufgebracht.

Kontrast und Kippwinkel werden mit einem Mikroskop bestimmt, das zusätzlich mit einem Berek Kompensator ausgestattet ist, der Messungen von Doppelbrechungen ermöglicht. Die Anzahl der Kippdomänen $B_{\text{kippdomän}}$ in den belichteten Streifen wird mit dem Mikroskop visuell bestimmt. Mit Kippdomänen werden Bereiche der Beschichtung unterschiedlicher Kippwinkel bezeichnet. Im gekreuzten polarisierten Licht erkennt man die Grenzen zwischen diesen Zonen durch scharf abgegrenzte Kontrastunterschiede. Das Vorhandensein von Kippdomänen zeigt, dass die Orientierung noch nicht vollständig ist und ist somit ein Mass für die Photogeschwindigkeit der Orientierungsschicht. Die Geschwindigkeit der Dimerisierung kann mittels UV/VIS Spektroskopie ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Der Kontrast ist der Quotient zwischen der hellsten und der dunkelsten Einstellung und ist durch die folgende Berechnung gegeben: $\text{Kontrast} = I(\text{hell}) / I(\text{dunkel})$ [$I(\text{hell})$ ist die Intensität der hellsten Einstellung, $I(\text{dunkel})$ ist die Intensität der dunkelsten Einstellung]. Die Intensitäten werden mit der Hilfe eines Photodetektors gemessen.

Tabelle 2:

| Platten gemäss Beispiel | Kontrast | $B_{\text{kippdomän}}$ | Kippwinkel |
|-------------------------|--------------|------------------------|---------------------|
| C1 | Gut, >100 | +/-/-/-/- | < 5° C |
| C2 | Gut, >100 | +/-/-/-/- | < 5° C |
| C3 | Gut, >100 | +/-/-/-/- | < 5° C |
| Vergleich 1 | Durchschnitt | ++/+/-/-/- | 32° C ¹⁾ |
| Vergleich 2 | Durchschnitt | ++/+/-/-/- | Nicht stabil |

¹⁾ Belichtung mit 20 mJ/cm²; +++ ist sehr viel; ++ ist viel; + ist wenig; - ist keine



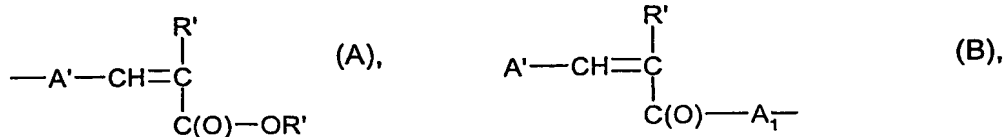
Patentansprüche:

1. Copolymer aus

- (a) wenigstens einem Monomer aus der Gruppe Acrylat, Methacrylat, Acrylamid und Methacrylamid, an das ein photochemisch isomerisierbares oder dimerisierbares Molekül direkt oder über eine Brückengruppe kovalent gebunden ist,
 - (b) wenigstens einem Hydroxylgruppen enthaltenden Comonomer, und
 - (c) gegebenenfalls anderen ethylenisch ungesättigten Comonomeren,
- dadurch gekennzeichnet, dass das Comonomer (b) ein Polyoxaalkylester oder ein Polyoxaalkylamid einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure, oder ein Polyoxaalkylether eines ethylenisch ungesättigten Alkohols ist, wobei die Hydroxylgruppe des Polyoxaalkylenrestes verethert oder verestert sein kann,
- wobei die Copolymere eine Glasumwandlungstemperatur von höchstens 50 °C aufweisen.

2. Copolymer gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der photochemisch isomerisierbaren Gruppe der Komponente a) um ethylenisch ungesättigte Gruppen handeln, die an einen carbocyclischen oder heterocyclischen, aromatischen Ring gebunden sind.

3. Copolymer gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die photo-polymerisierbare Gruppe den Formeln A oder B entspricht,



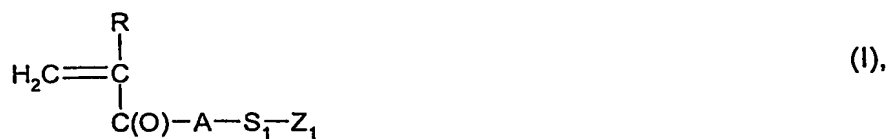
worin

R' Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet,

A' ein gegebenenfalls substituierter mono- beziehungsweise divalenter aromatischer oder ein gegebenenfalls substituierter mono- beziehungsweise divalenter heteroaromatischer Rest ist, und

A₁ eine Brückengruppe darstellt.

4. Copolymer gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomeren (a) der Formel I oder der Formel Ia entsprechen,



worin

R H oder C₁-C₈-Alkyl bedeutet,

A für eine Brückengruppe steht,

S₁ einen gegebenenfalls substituierten divalenten und S₂ einen gegebenenfalls substituierten monovalenten aromatischen oder hetero-aromatischen Rest bedeuten, und

Z₁ einen monovalenten und Z₂ einen divalenten Rest eines Moleküls darstellt, das photochemisch isomerisiert oder dimerisiert.

5. Copolymer gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomeren (a) der Formel Ib oder der Formel Ic entsprechen,



worin

R Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

A₂ für einen bivalenten Rest der Formel -O-C_nH_{2n}-X₁- steht,

A₃ für einen bivalenten Rest der Formel -O-C_nH_{2n}-O- steht,

n für eine Zahl von 2 bis 18 und bevorzugt 4 bis 16 steht,

X₁ eine direkte Bindung oder eine Gruppe -O-, -S-, -C(O)O-, -O(O)C-, -OC(O)O-, -NH-,

-NC₁-C₄-Alkyl-, -NHC(O)-, -C(O)NH-, -NHC(O)NH-, -NC₁-C₄-Alkyl-C(O)-, -C(O)-NC₁-C₄-Al-

kyl-, -NC₁-C₄-Alkyl-C(O)-NC₁-C₄-Alkyl-, -O(CO)NH-, -OC(O)-NC₁-C₄-Alkyl-, -NHC(O)O-, oder

-NC₁-C₄-Alkyl-C(O)O- darstellt,

S₁ gegebenenfalls Phenylen, Biphenylen oder -C₆H₄-X₂-C₆H₄- bedeutet,

S₂ gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Biphenyl oder -C₆H₄-X₂-C₆H₅ bedeutet,

X₂ -O-, -S-, -C(O)O-, -O(O)C-, -OC(O)O-, -NH-, -NC₁-C₄-Alkyl-, -NHC(O)-, -C(O)NH-,

-NHC(O)NH-, -NC₁-C₄-Alkyl-C(O)-, -C(O)-NC₁-C₄-Alkyl-, -NC₁-C₄-Alkyl-C(O)-NC₁-C₄-Alkyl-, -

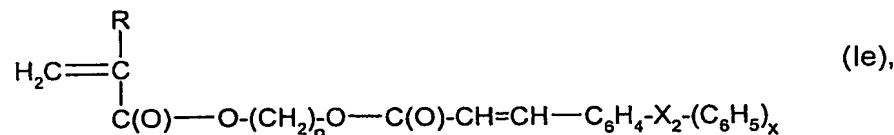
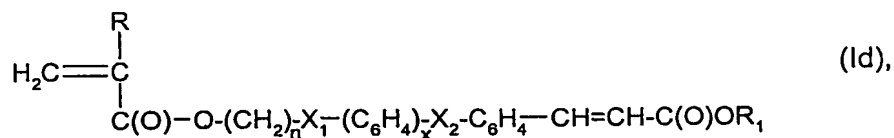
O(CO)NH-, -OC(O)-NC₁-C₄-Alkyl-, -NHC(O)O-, oder -NC₁-C₄-Alkyl-C(O)O- darstellt,

Z₁ einen Rest der Formel -CH=CH-C(O)-OR₁ bedeutet,

Z₂ für einen Rest der Formel -CH=CH-C(O)- steht, und

R₁ C₁-C₁₈-Alkyl, bevorzugter C₁-C₁₂-Alkyl, und insbesondere bevorzugt C₁-C₄-Alkyl bedeutet.

6. Copolymer gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomeren (a) der Formel Id oder der Formel Ie entsprechen,



worin

R für Methyl steht,

n für eine Zahl von 2 bis 20, bevorzugt 4 bis 14 steht

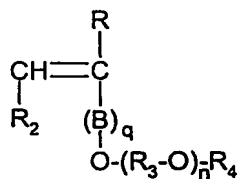
R₁ C₁-C₄-Alkyl und bevorzugt Methyl bedeutet,

x für 0 oder 1 steht,

X₂ eine direkte Bindung, -O-, -S-, -CO-, -OC(O)- oder -C(O)O- darstellt, und

die Gruppen C_6H_4 und C_6H_5 unabhängig voneinander unsubstituiert oder mit 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkyl und/oder C_1 - C_4 -Alkoxy, bevorzugt Methoxy, substituiert sind.

7. Copolymer gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Comonomeren (b) der Formel II entsprechen,



(II),

worin

R H oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet,

R_2 H oder $-COOR_5$ ist,

R_3 C_2 - C_6 -Alkylen darstellt,

R_4 H, $-R_6-$ oder $R_6-C(O)-$ bedeutet,

B Methylen oder $-C(O)-$ bedeutet,

q für 0 oder 1 steht,

n eine Zahl von 2 bis 200 ist,

R_5 H, C_1 - C_{20} -Alkyl, Phenyl, Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl oder C_1 - C_{18} -Alkylphenyl bedeutet, und

R_6 C_1 - C_{20} -Alkyl, Phenyl, Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl oder C_1 - C_{18} -Alkylphenyl darstellt.

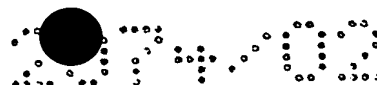
8. Copolymer gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass R für H oder Methyl steht.

9. Copolymer gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass R_2 H bedeutet.

10. Copolymer gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass R_3 bevorzugt Ethylen oder 1,2-Propylen oder Mischungen dieser Reste darstellt.

11. Copolymer gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass R_4 bevorzugt H, C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_{12} -Alkyl- $C(O)-$ bedeutet.

12. Copolymer gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass B für $-C(O)-$ steht.



13. Copolymer gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Index n für Zahlen von 2 bis 100 steht.

14. Copolymer gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Comonomeren der Formel II um Acrylsäure- oder Methacrylsäuremonoester von Polyethylen- oder Polypropylen-1,2-glykolen mit im Durchschnitt 2 bis 20 Oxaethylen- oder Oxapropyleneinheiten handelt.

15. Copolymer gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Monomeren (c) um unsubstituierte oder substituierte Olefine oder Diolefine handelt.

16. Copolymer gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Comonomer (c) um Ethen, Propen, Buten, Penten, Styrol, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylnitril, (Meth)acrylnitril, (Meth)Acrylamid, N-alkyliertes oder N-hydroxyalkyliertes (Meth)Acrylamid, Alkyl-(Meth)arylate und Hydroxyalkyl-(Meth)arylat mit 1 bis 20 C-Atomen in der Estergruppe, Vinyl- und Allylester sowie Vinyl- und Allylether mit 1 bis 20 C-Atomen in den Ester- beziehungsweise Estergruppen handelt.

17. Copolymer gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich Reste von Monomeren mit wenigstens zwei ethylenisch ungesättigten Gruppen enthalten.

18. Copolymer gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydroxylgruppen der Polyoxaalkylreste der Comonomeren (b) teilweise oder vollständig mit Resten ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren verestert sind.

18. Copolymer gemäss Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Monocarbonsäure Acrylsäure oder Methacrylsäure ist.

19. Copolymer gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Glasumwandlungstemperatur höchstens 40 °C beträgt.

20. Copolymer gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass 10 bis 95 Gew.-% Comonomer (a), und 90 bis 5 Gew.-% Comonomer (b) enthalten sind, bezogen auf das Copolymer.

21. Copolymer gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Comonomer (c) 50 bis 1 Gew.-% des Comonomer (b) ersetzt.

22. Beschichtungsmittel, enthaltend in einem organischen Lösungsmittel ein Copolymer aus
(a) wenigstens einem Monomer aus der Gruppe Acrylat, Methacrylat, Acrylamid und Methacrylamid, an das ein photochemisch isomerisierbares oder dimerisierbares Molekül direkt oder über eine Brückengruppe kovalent gebunden ist,
(b) wenigstens einem Hydroxylgruppen enthaltenden Comonomer, und
(c) gegebenenfalls anderen ethylenisch ungesättigten Comonomeren,
dadurch gekennzeichnet, dass das Comonomer (b) ein Polyoxaalkylester oder ein Polyoxaalkylamid einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure, oder ein Polyoxaalkylether eines ethylenisch ungesättigten Alkohols ist, wobei die Hydroxylgruppe des Polyoxaalkylenrestes verethert oder verestert sein kann,
wobei die Copolymere eine Glasumwandlungstemperatur von höchstens 50 °C aufweisen.

23. Polymerisierbare Zusammensetzung, enthaltend

(a) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe Acrylat, Methacrylat, Acrylamid und Methacrylamid, an das ein photochemisch isomerisierbares oder dimerisierbares Molekül direkt oder über eine Brückengruppe kovalent gebunden ist,
(b) wenigstens ein Hydroxylgruppen enthaltendes, copolymerisierbares Comonomer, und
(c) gegebenenfalls andere ethylenisch ungesättigte Comonomere,
(d) einen Polymerisationsinitiator, und
(e) gegebenenfalls ein inertes Lösungsmittel,
dadurch gekennzeichnet, dass das Comonomer (b) ein Polyoxaalkylester oder ein Polyoxaalkylamid einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure, oder ein Polyoxaalkylether eines ethylenisch ungesättigten Alkohols ist.

24. Verbundmaterial aus einem Träger und einer dünnen Schicht einer polymerisierbaren Zusammensetzung oder einer dünnen Schicht eines Copolymers dieser Zusammensetzung mit einer Glasumwandlungstemperatur von höchstens 50 °C, enthaltend

(a) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe Acrylat, Methacrylat, Acrylamid und Methacrylamid, an das ein photochemisch isomerisierbares oder dimerisierbares Molekül direkt oder über eine Brückengruppe kovalent gebunden ist,
(b) wenigstens ein Hydroxylgruppen enthaltendes, copolymerisierbares Comonomer, und
(c) gegebenenfalls andere ethylenisch ungesättigte Comonomere, und

(d) einen Polymerisationsinitiator,
dadurch gekennzeichnet, dass das Comonomer (b) ein Polyoxaalkylester oder ein Polyoxaalkylamid einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure, oder ein Polyoxaalkylether eines ethylenisch ungesättigten Alkohols ist.

Zusammenfassung

Copolymere aus

- (a) wenigstens einem Monomer aus der Gruppe Acrylat, Methacrylat, Acrylamid und Methacrylamid, an das ein photochemisch isomerisierbares oder dimerisierbares Molekül direkt oder über eine Brückengruppe kovalent gebunden ist,
 - (b) wenigstens einem Polyoxaalkylester oder einem Polyoxaalkylamid einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure, oder einem Polyoxaalkylether eines ethylenisch ungesättigten Alkohols, und
 - (c) gegebenenfalls anderen ethylenisch ungesättigten Comonomeren,
- mit einer Glasumwandlungstemperatur von höchstens 50 °C eignen sich hervorragend als Orientierungsschichten für Flüssigkristalle.

PCT/EP2003/050926

